



TITLE:

2nd stage GICに於ける Orientational Ordering(計算機によ る固体相転移の研究,科研費研究会 報告)

AUTHOR(S):

宮寄, 博; 渡辺, 剛; 堀江, 忠児

CITATION:

宮寄, 博 ...[et al]. 2nd stage GICに於けるOrientational Ordering(計算機による固体相転移の研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(6): 50-55

ISSUE DATE:

1982-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90505>

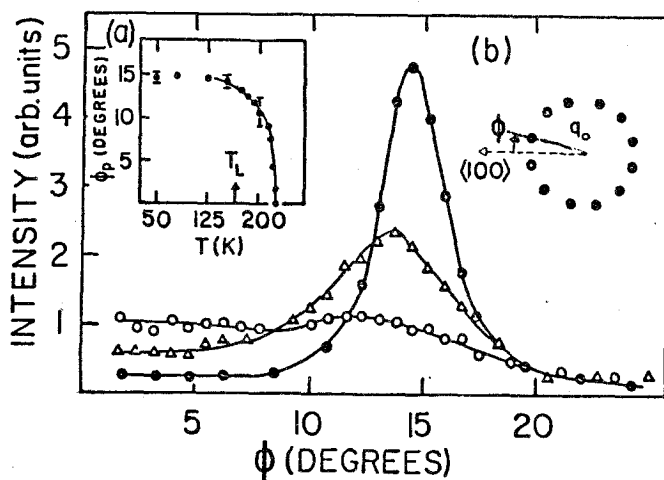
RIGHT:

2nd stage GIC における Orientational Ordering

東北大.工. 宮崎博司, 渡辺剛, 堀江忠児

【Introduction】

graphite は典型的な層状物質であり, 共有結合により形成された carbon 層が相互に弱い van der Waals 力により結ばれている。graphite を alkali metal vapour 等にさらすと alkali atom は層間に浸入し, 層を形成する。この層を intercalant 層と呼ぶ。この様にして作られた物質を graphite 層間化合物 (GIC) と呼ぶが, その化学組成は C_nM or C_nM である。(n は整数) GIC は各種の興味深い物性をもっているが, staging や面内の秩序-無秩序転移, また超伝導等は, その最たるものである。



左図は 2nd stage の $C_{24}Cs$ で観測された Cs 層に関する X 線回折 pattern の解析結果である。50 K < T < 165 K で, Cs 層が carbon 層に対して $\pm 14^\circ$ 回転した三角格子を形成している事を示す data の一部である。この回転は $T > 165 K$ で急速に smear out して

しまい, Cs 層は liquid crystal or disordered state となる。本研究ではこの秩序-無秩序転移を解明する出発点となる, 14° 回転した状態の原因を理論的に求める事を目的とする。

【Approach】

intercalant 層は三角格子を形成しており, その格子定数 d_I は 6.02 \AA , -方基層の carbon の格子定数 d_G は 2.47 \AA であり, その比 $d_I/d_G = 2.44$ は非整数である。従って両層は不整合の状態となっている。このような不整合状態

は, grafoil に吸着された 稀 gas の単層においても見出されており, 稀 gas 層は, 基層に対してある角度回転した状態が安定となっている。この現象に対する理論的説明では, 稀 gas 層の格子振動が重要な役割りを果たす事が指摘されている。我々は, この稀 gas 層の回転に対する理論を拡張し, Cs 層の回転を説明する事を試みる。但し拡張に際しては GIC の特殊性, 即ち, intercalant 層が graphite の内部に周期的に配列している事を考慮し, intercalant 層と carbon 層の両者の格子振動を同等の立場で取り扱う事にする。

[[Model]]

Model Hamiltonian は, 三角格子を形成した intercalant 層 & graphite 層の virtual phonon Hamiltonian H_I と H_G , & U の相互作用 H_{int} で構成される。相互作用については, Cs atom が charge を carbon へ transfer している事を考慮して screened Coulomb + Born-Mayer とし, 両層の atom の displacement について双一次まで展開する。この展開に際しては, 近似的に l -mode 同位, t -mode 同位の couple を考慮した。かくして得られた Hamiltonian は次の様になる。

$$H = \sum_{j,j'} E_j(q) [A_j^\dagger(q) A_{j'}(q) + \frac{1}{2}] + EMDW.$$

$$\text{但し } EMDW = - \sum_{j,j'} |g_j(q)|^2 / E_j(q) \quad (1)$$

$$g_j(q) = \sum_{G, \pi} \delta_{G+q, \pi} \{ [G \cdot e_j(q)] U(G) \alpha(G, q) + [\pi \cdot e_j(q)] U(\pi) \beta(\pi, q) \}. \quad (2)$$

ここで G, π は, carbon & intercalant layer の逆格子ベクトル, $e_j(q)$ は coupled phonon の polarization vector, $E_j(q)$ はその energy, また $U(q)$ は, 相互作用 potential の Fourier 変換で α, β は unimportant factors.

(1) 式の EMDW は次の様な意味をもつ。一般に言て intercalant & carbon atom は互いの相互作用のために stable position が変化する。

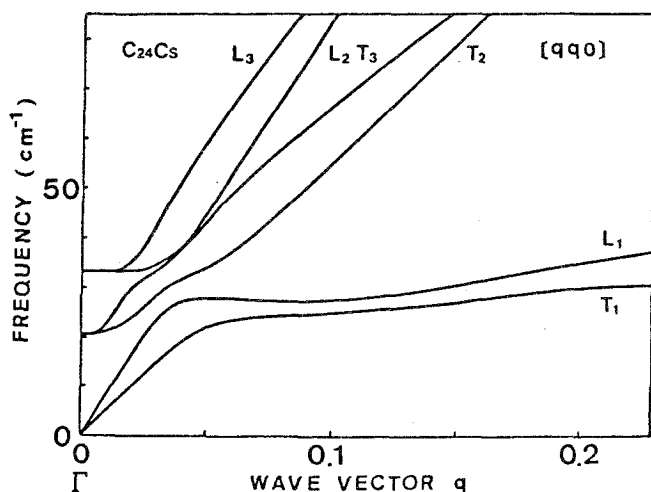
この static な modulation は, その空間的な変調波数 q で識別され, 波数 q

の MDW (mass density wave) がたつた状態と言われる。MDW がたつては (1) 式の符号でわける様に energy は得られるが、どの様な MDW がたつかは (2) 式の δ 関数により制限される。また、その寄与は energy の低い branch の phonon に関連する MDW であれば大きくなるが、polarization と θ 、 π の内積が小さくないは寄与はおさえる。即ち low energy の L, T phonon branch が重要になる。

MDW の energy E_{MDW} は carbon 層と intercalant 層の回転角 θ に依存する。またこの他に格子定数の比 $\pi = d_1/d_2$ にも依存する。この事は (2) 式中の内積 $[\theta, \theta]$ と $[\pi, \pi]$ が示明かである。MDW が何故たつかは格子の不整合性に由来する。格子が不整合であるために各 atom は安定臭へ向って少しずつ変位する。この変位が MDW の状態である。

【Phonon Dispersion】

前節で示した様に今の問題では intercalant 90° carbon layer の phonon が重要な役割りを果たす。即ち今の問題では出発点とする両層の virtual phonon dispersion が重要となる。本研究でのこの phonon の分散

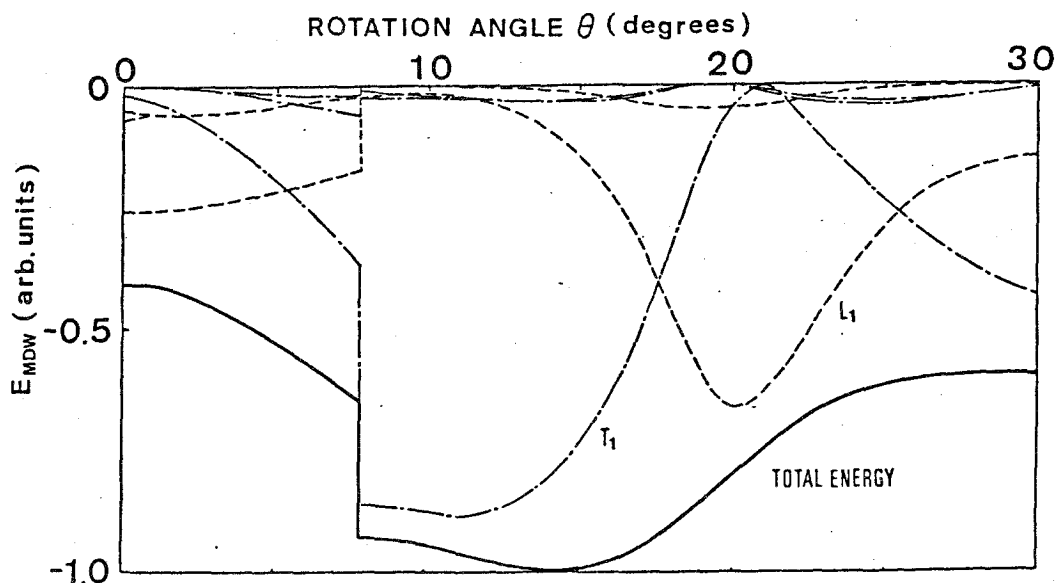


関係は次の様な physical な議論に従って model 化した。

(1) carbon 層の acoustic phonon は L, T にも異方性も示すのでこれを正弦補間し取り入れた。

(2) 2nd stage の構造を取り入れるために C 軸方向での 1/2 次元 model を用いて Γ 点での frequency

を定めた。この時 2つの mode があふめるが下が graphite の fold におも、上は intercalant の phonon である。この virtual phonon の dispersion をもとに diagonalize した phonon の dispersion relation $E_j(q)$ を上に示す。



【Results】

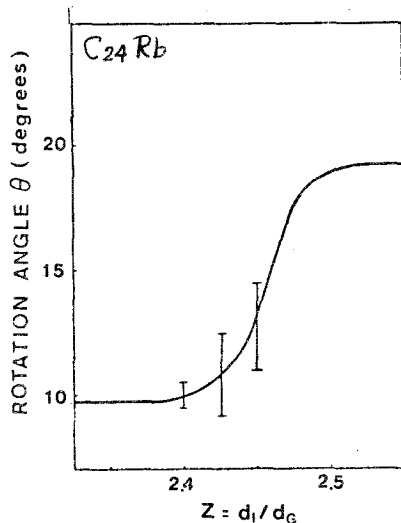
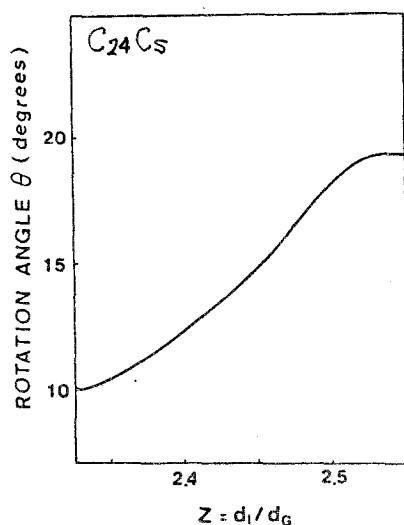
以上の model に基いて MDW の energy を角度 θ の関数として求めたものが上図である。但し $\Sigma = dI/dq$ は 2.44 ととてある。EMDW は rotation angle $\theta = 14^\circ$ に極小を持ち実験の結果と一致する。

各 phonon branch の中で EMDW に対して最も大きな寄与をするのは $L1$ と $T1$ branch である。 $L1$ は $\theta = 19.1^\circ$ に minimum を持つ。実際この角度においては graphite の \vec{G}_{01} と intercalant の \vec{c}_{13} が同一方向に並ぶ。MDW の q はこれらの vector と平行になるため内積が最大となる。この角度に対しては $T1$ mode の polarization vector は \vec{G}_{01} or \vec{c}_{13} と垂直になるため $T1$ mode の寄与は 0 となる。 $T1$ mode の寄与は 19.1° から EMDW の minimum を与える方向に作用する。この議論までは graphite 上の稀 gas 層の回転に対する理論と同じであるが、 $T1$ mode が極小を与える方向に関しては稀 gas に対する理論では、大小いずれの方にも対称となる。即ち稀 gas 層の回転に対する理論では 19.1° を中心に左右対称に極小が出てしまう。今の場合この対称性は graphite 層の変形も考慮する事でさける事ができた。MDW の極小は本質的には縦波と横波の strain energy の比により決定されること、および、稀 gas の場合は稀 gas 層の phonon のみと考えるべきものに対して

GICの場合, MDW が *intercalant* と *graphite* の両者により構成されている事を反映してこの様な非対称な結果があらわれる。尚 19.1° の意味は $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ という commensurate structure に対応している。但しこの場合の stoichiometry は $C_{28}M$ となり GIC の場合とは異なる。GIC ではこの様な stoichiometry は observe されていない。

計算は他の 2nd stage GIC に対しても為された。その結果 $C_{24}Rb$ では $\theta \sim 12^\circ$ にまた $C_{24}K$ では $\theta \sim 8^\circ$ に minimum があらわれた。然しなからこの場合 minimum の近傍は平坦であり $C_{24}Cs$ 程のはまりした極小にはならない。

既に『Model』の所で触れた様に回転角 θ は *intercalant* 層と *graphite* 層の格子定数の比 $Z = d_I/d_G$ にも依存する。下の図は $C_{24}Cs$ と $C_{24}Rb$ に対して EMDW の極小を与える θ を Z の関数として plot したものである。 $C_{24}Rb$ の縦線は極小の近傍の flat region のひろがりを与えるものである。いずれの場合も Z の増加と共に θ は 19.1° に近づく傾向にある。 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ に対応する Z は 2.63 程度であるが既に Z が 2.5 程度で θ は 19.1° に極めて近い値を示す。またここでは示さなかったが極小の energy 値も Z の増加と共に負の方向へ増加し始める。 Z を 2.44 から 2.5 という事は uniform な組成からのずれを意味するので、全体の組成が $C_{24}M$ と一定である事を考慮すれば domain 構造を考える事に対応する。実際 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ の domain 構造を取り入れた



diffraction pattern の解析もあるが、我々の理論を domain 構造に結びつけて
応用するためには commensuration energy と domain boundary energy
の評価が必要であり、現段階では domain 構造の可能性を示唆するにと受け
とめるべきであろう。

[[References]]

R. Clarke et al. *Phy. Rev. Lett.* 43 2018 ('79), 47 1407 ('81)

H. Suematsu et al. *Synthetic Metals* 2, 133 ('80)

A.D. Novaco et al. *Phys. Rev. Lett* 38 128 ('77)

J. P. McTague et al. *Phy. Rev.* B19 5299 ('79).